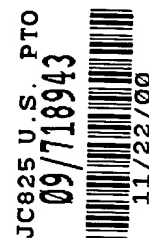


IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of: )  
Thomas GASSENMEIER et al. )  
Serial No.: Unassigned )  
Filed: November 22, 2000 )  
For: PROCESS FOR THE PRODUCTION OF )  
PARTICULATE DETERGENTS )

Group Art Unit: Unassigned

Examiner: Unassigned



#6  
D.C.  
5-24-01

Commissioner for Patents  
Box Patent Application  
Washington, D.C. 20231

Sir:

**CLAIM FOR PRIORITY**

Under the provisions of Sections 119 or 365 of 35 U.S.C., Applicants hereby claim the benefit of the filing date of PROCESS FOR THE PRODUCTION OF PARTICULATE DETERGENTS, German Patent Application No. 199 57 036.1, filed November 26, 1999, for the above identified United States Patent Application. In support of Applicants claim for priority, filed herewith is one certified copy of the above.

Respectfully submitted,

CONNOLLY BOVE LODGE & HUTZ LLP

Dated: November 22, 2000

By: \_\_\_\_\_

James M. Olsen  
Reg. No. 40,408

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



JC825 U.S. PTO  
09/718943  
11/22/00

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 199 57 036.1

**Anmeldetag:** 26. November 1999

**Anmelder/Inhaber:** Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien,  
Düsseldorf/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung teilchenförmiger Wasch-  
oder Reinigungsmittel

**IPC:** C 11 D 11/00

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 14. September 2000  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Ebert

Henkel KGaA  
Dr. Wacker/vS  
26.11.99

## Patentanmeldung

H 4325

### Verfahren zur Herstellung teilchenförmiger Wasch- oder Reinigungsmittel

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung teilchenförmiger Wasch- oder Reinigungsmittel.

Teilchenförmige Wasch- und Reinigungsmittel bestehen normalerweise aus einer Vielzahl von Inhaltsstoffen, die wegen wechselseitiger Unverträglichkeiten in der Regel auf mehrere partikelförmige Komponenten verteilt in das gesamte Mittel eingearbeitet werden. Beispiele für derartige wechselseitig unverträgliche Inhaltsstoffe sind Bleichmittel und Bleichaktivator, die zwar unter Anwendungsbedingungen in wäßriger Lösung miteinander reagieren sollen und dann eine erwünscht verstärkte Bleichleistung ergeben, die aber während der Lagerung nicht miteinander reagieren dürfen, da sie ansonsten nicht mehr für den gewünschten Anwendungszweck zur Verfügung stehen.

Ein weniger plakatives Beispiel für das nicht optimale Zusammenwirken einzelner Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln ergibt sich durch deren pH-abhängiges Leistungsvermögen. Während beispielsweise Enzyme und bestimmte Bleichsysteme im neutralen oder schwach sauren pH-Bereich ihr Leistungsoptimum aufweisen, benötigen beispielsweise Aniontenside und Builder einen alkalischen pH-Wert, um ihre Leistung voll zu entfalten. Ganz allgemein gilt, daß sowohl Schmutzteilchen wie auch die meisten Textilfasern mit steigendem pH-Wert eine zunehmende Zahl negativer Ladungen ausbilden, was zu steigender Abstoßung unter ihnen führt und daher dem gewünschten Waschergebnis zuträglich ist. Aus diesem Grund wird seit Alters her die Textilwäsche mit mehr oder weniger alkalischen Waschflotten durchgeführt. Für wäßrige Lösungen zum Reinigen harter Oberflächen, zum Beispiel im Rahmen maschineller Reinigungsverfahren für Geschirr, gilt sinngemäß das gleiche.

Ein Ausweg aus diesem Dilemma der verschiedenen pH-Optima für verschiedene

Wirkstoffe ergibt sich über die Zeitdimension des Wasch- beziehungsweise Reinigungsvorgangs und besteht darin, zuerst einen pH-Wert einzustellen, bei dem bestimmte Inhaltsstoffe ihre Wirkung entfalten, und anschließend den pH-Wert so zu ändern, daß andere Inhaltsstoffe zur Wirkung kommen können. Auf diese Weise findet jeder Wirkstoff seine jeweils optimalen Bedingungen vor, die sich von den optimalen Bedingungen eines anderen Wirkstoffes unterscheiden können. Ein entsprechendes Wasch- oder Reinigungsverfahren, bei dem das zum Einsatz kommende wäßrige System anfänglich einen relativ niedrigen pH-Wert aufweist, der sich nach einer bestimmten Zeit auf einen höheren Wert einstellt, ist Gegenstand der Patentanmeldung mit dem Titel "Wasch- und Reinigungsmittel" des gleichen Anmelders mit gleichem Anmeldetag.

Zur Durchführung dieses Verfahrens ist es notwendig, alkalische Inhaltsstoffe des zum Einsatz kommenden Mittels, die wie oben ausgeführt für das gute Gesamtergebnis des Prozesses unverzichtbar sind, so zu konfektionieren, daß sie nicht zu Beginn, sondern erst zu einem späteren Zeitpunkt des Verfahrens in das wäßrige System gelangen.

Im Rahmen von Forschungsarbeiten zu diesem Thema wurde gefunden, daß dies durch Aufbringen einer Reaktivkomponente auf das alkalische Teilchen erreicht werden kann, wobei die aufzubringende Menge an mit dem alkalischen Teilchen an der Oberfläche reagierender Komponente in bestimmter Weise vom Durchmesser des alkalischen Teilchens abhängt.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung teilchenförmiger Wasch- oder Reinigungsmittel oder zu deren Herstellung geeigneter Vorprodukte durch Aufbringen einer fließfähigen sauren Komponente auf ein zumindest anteilig aus einem alkalischen Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoff bestehendes Teilchen, wobei für den Anteil an aufgebracht saurer Komponente die Formel  $m_s/(m_t+m_p) = c \cdot 1/r$  gilt, in der  $m_t$  die Masse der sauren Komponente,  $m_p$  die Masse des Teilchens,  $r$  der Radius des Teilchens und  $c$  ein Faktor von 0,5 Längeneinheiten bis 20 Längeneinheiten, insbesondere von 5 Längeneinheiten bis 10 Längeneinheiten, ist.

Unter einer sauren Komponente beziehungsweise einem alkalischen Waschmittelinhaltsstoff

wird dabei eine Substanz verstanden, deren Zugabe zu Wasser, welches einen pH-Wert von 7 aufweist, zu einem sauren beziehungsweise alkalischen pH-Wert führt.

In der angegebenen Formel ist zu beachten, daß  $m_c$  und  $m_p$  beziehungsweise  $r$  und die für  $c$  verwendete Längeneinheit in jeweils der gleichen Größeneinheit, beispielsweise kg beziehungsweise  $\mu\text{m}$ , eingehen.

Wenn nicht nur ein einziges Teilchen, sondern eine Vielzahl von Teilchen gleichzeitig behandelt werden soll, wie dies in aller Regel vorkommt, ist unter  $m_p$  die Gesamtmasse der zu behandelnden Teilchen und unter  $r$  deren mittlerer Teilchenradius zu verstehen.

Ein erfindungsgemäß zu behandelndes Teilchen kann gegebenenfalls alle Inhaltsstoffe eines Wasch- oder Reinigungsmittels enthalten, das heißt es ist mit dem erfindungsgemäßen Verfahren möglich, ein fertiges Wasch- oder Reinigungsmittel zu umhüllen. Bevorzugt ist jedoch, lediglich alle oder zumindest einige der alkalischen Inhaltsstoffe derartiger Mittel erfindungsgemäß zu behandeln, wobei die alkalischen Inhaltsstoffe als körnige Einzelsubstanzen vorliegen können oder zu mehreren in einem zu behandelnden Teilchen vorhanden sein können. Bei solchen alkalischen Inhaltsstoffen handelt es sich vorzugsweise um Alkalisilikate, Alkalialuminosilikate, Alkaliphosphate, Alkalicarbonate, Alkaliperborate und Alkalipercarbonate sowie deren Gemische, wobei Natrium das bevorzugte Alkalimetall ist.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens geht man vorzugsweise so vor, daß man die flüssige oder pastöse, gegebenenfalls in geschmolzener Form vorliegende saure Komponente in einem Mischer oder einer Granuliertvorrichtung auf das gegebenenfalls erwärmte zumindest anteilig aus einem alkalischen Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltstoff bestehende Teilchen aufträgt. Besonders gute Umhüllungen werden erreicht, wenn man die saure Komponente über einen Zeitraum von 5 Minuten bis 20 Minuten auf das Teilchen aufbringt.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird, vermutlich - ohne an diese Theorie gebunden sein zu wollen - durch die Neutralisationsreaktion des sauren Umhüllungsmaterials mit dem alkalischen Teilchen an dessen Oberfläche und zu einem gewissen Teil unter dessen

Oberfläche, eine besonders dichte und vergleichsweise wenig beziehungsweise langsam wasserlösliche Umhüllungsschicht geschaffen, welche eine zuverlässige Dichtigkeit nach Eintrag in ein wäßriges System aufweist und damit die Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln mit einem stufenförmigen pH-Profil ermöglicht. Die erfindungsgemäß erhältlichen Teilchen enthalten in ihrem Kern nahezu ausschließlich die Bestandteile des ursprünglich eingesetzten Teilchens. Diesen Kern umgibt eine Schicht, in der von innen nach außen zunehmend höhere Konzentrationen an saurem Umhüllungsmaterial beziehungsweise dessen mit der alkalischen Komponente gebildetem Salz auftreten, wobei die Außenoberfläche gänzlich von saurem Umhüllungsmaterial gebildet werden kann. Durch diesen Schichtaufbau beobachtet man ein stufenförmiges Löseverhalten des umhüllten Teilchens. Bei Zutritt von Wasser löst sich anfänglich über eine gewisse Zeit praktisch kein alkalisches Material aus dem umhüllten Teilchen heraus, doch sobald die Umhüllungsschicht zumindest angelöst worden ist und nicht mehr vollständig das Teilchen umhüllt, steigt der pH-Wert des wäßrigen Systems durch die Freisetzung des alkalischen Materials aus dem Kern sozusagen schlagartig an.

Bestandteile des Teilchens aus alkalischem Material können neben der Alkalikomponente alle üblichen mit dieser verträglichen Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln sein, solange sie fest beziehungsweise fest konfektionierbar sind. Zu diesen gehören insbesondere weitere Buildersubstanzen, oberflächenaktive Tenside, weitere Persauerstoffverbindungen, Persauerstoff-Aktivatoren, Sequestrierungsmittel, Elektrolyte und weitere Hilfsstoffe, wie Farbübertragungsinhibitoren, Silberkorrosionsinhibitoren, Schaumregulatoren sowie Farb- und Duftstoffe, wobei die Anwesenheit von Persauerstoff-Aktivatoren in dem Teilchen aus alkalischem Material weniger bevorzugt ist, wenn dieses Teilchen auch Persauerstoffverbindung enthält.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Teilchen werden, vorzugsweise nach Abmischung mit mindestens einer weiteren teilchenförmigen Komponente, als Wasch- oder Reinigungsmittel eingesetzt, wobei es sich um Mittel für das manuelle oder insbesondere maschinelle Waschen beziehungsweise Reinigen handeln kann. Die mindestens eine weitere Komponente enthält in einer bevorzugten Ausführungsform mindestens einen Wirkstoff, dessen Wasch- beziehungsweise Reinigungswirkung bei

niedrigerem pH-Wert, als sich bei Auflösung der in dem nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Teilchen enthaltenen Alkalikomponente ergibt, höher ist als bei dem pH-Wert bei Auflösung des genannten Teilchens. Vorzugsweise wird dieser Wirkstoff aus Enzymen beziehungsweise Enzymmischungen ausgewählt, wobei im Falle der Mischungen die Einzelwirkstoffe auch in mehreren verschieden zusammengesetzten teilchenförmigen Komponenten enthalten sein können. Es ist auch möglich, die mindestens eine weitere Komponente von einer solchen Löslichkeit einzusetzen, daß sie unter den anfänglich niedrigeren pH-Bedingungen möglichst viel des in ihr enthaltenen Wirkstoffs freisetzt, der im wesentlichen aber erst nach pH-Anstieg durch die dann höhere Alkalität des ihn umgebenden wäßrigen Systems seine Wirkung voll entfaltet, oder der in anderer Weise mit der dann freigesetzten Alkalikomponente reagiert. Ein Beispiel für die letztgenannte Variante ist ein bei niedrigerem pH-Wert löslicher beziehungsweise löslich konfektionierter Bleichaktivator, der mit einem aus dem erfindungsgemäß umhüllten Teilchen freigesetzten Bleichmittel reagiert und dadurch, daß er bereits gelöst vorliegt, äußerst rasch eine starke Bleichwirkung entfalten kann.

BeispieleBeispiel 1

1 kg spheronisiertes Natriumpercarbonat mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 400  $\mu\text{m}$  wurden mit 25 g Stearinsäure (Schuppen) in kaltem Zustand vorgemischt. Diese Vormischung wurde in einen auf 90 °C (Manteltemperatur) vorgeheizten handelsüblichen Pflugschermischer mit Stollenschaufel verbracht. Bei Drehzahl Stufe 2 und einer gemessenen Produkttemperatur von 80 °C wurde für 20 min reaktiv compoundiert. Das heiße Produkt wurde entnommen und kann nach dem Abkühlen in üblicher Weise, zum Beispiel zur Herstellung von Wasch- oder Reinigungsmitteln, verwendet werden.

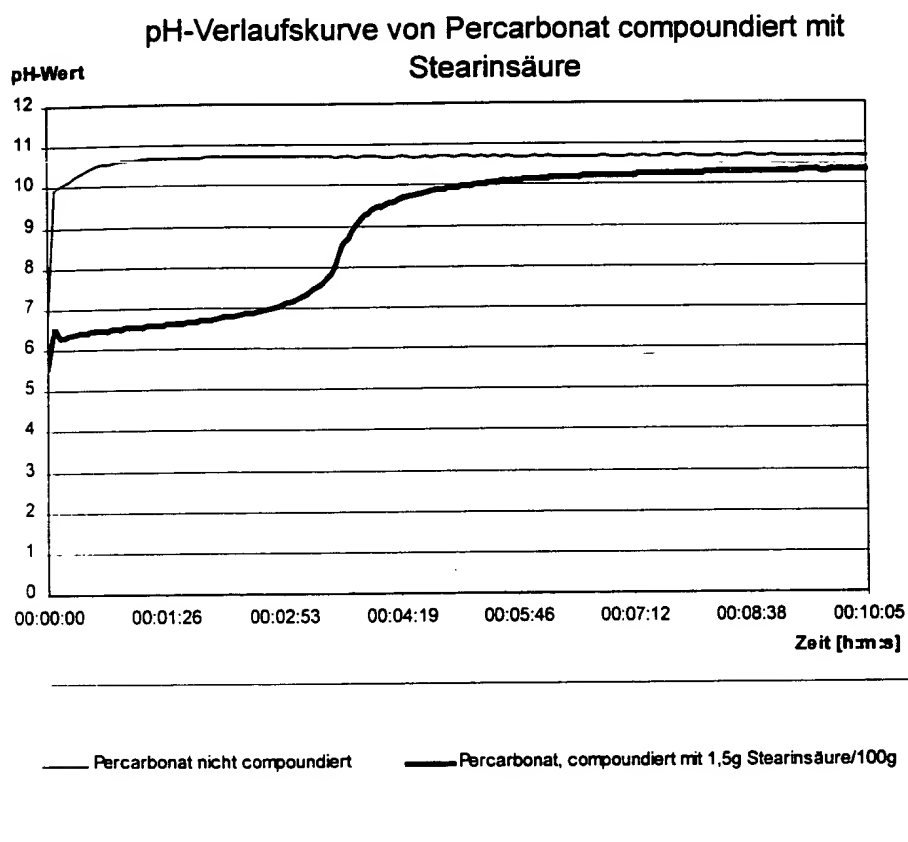
Beispiel 2

Jeweils 100 g spheronisiertes Natriumpercarbonat mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 1400  $\mu\text{m}$  wurden in einem Becherglas mit 2,5 g beziehungsweise 1,5 g Stearinsäure versetzt und auf eine Produkttemperatur von ca. 80 °C unter Rühren erwärmt. Nach Aufnahme der geschmolzenen Stearinsäure in die alkalischen Partikel wurde noch weitere 20 min bei ca. 80°C reaktiv compoundiert.

In Fig. 1 ist die pH-Verlaufskurve nach Inkorporierung in Wasser des durch Auftrag von 1,5 g Stearinsäure hergestellten Produktes wiedergegeben. Zum Vergleich enthält Fig. 1 auch die pH-Verlaufskurve des nicht umhüllten Percarbonats.



Fig. 1



## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung teilchenförmiger Wasch- oder Reinigungsmittel oder zu deren Herstellung geeigneter Vorprodukte durch Aufbringen einer fließfähigen sauren Komponente auf ein zumindest anteilig aus einem alkalischen Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoff bestehendes Teilchen, wobei für den Anteil an aufgebrachteter saurer Komponente in Abhängigkeit vom Radius die Formel  $m_s/(m_s+m_p) = c \cdot 1/r$  gilt, in der  $m_s$  die Masse der sauren Komponente,  $m_p$  die Masse des Teilchens,  $r$  der Radius des Teilchens und  $c$  ein Faktor von 0,5 Längeneinheiten bis 20 Längeneinheiten ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das zumindest anteilig aus einem alkalischen Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoff bestehende Teilchen einen Radius  $r$  im Bereich von 100  $\mu\text{m}$  bis 1000  $\mu\text{m}$  aufweist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß  $c$  ein Faktor von 5 Längeneinheiten bis 10 Längeneinheiten ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die saure Komponente bei Raumtemperatur fest ist und man das Aufbringen der fließfähigen sauren Komponente bei einer Verfahrenstemperatur oberhalb Raumtemperatur vornimmt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die saure Komponente über einen Zeitraum von 5 Minuten bis 20 Minuten auf das Teilchen aufbringt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der alkalische Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltsstoff aus den Alkalisilikaten, Alkali-aluminosilikaten, Alkaliphosphaten, Alkalicarbonaten, Alkaliperboraten und Alkalipercarbonaten sowie deren Gemischen ausgewählt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die saure Komponente ausgewählt wird aus Mono- oder Dicarbonsäuren mit 10 bis 22 C-Atomen, Schwefelsäuremonoalkyl- oder -alkenylestern mit 10-20 C-Atomen, Alkyl-, Alkenyl- oder Alkylarylsulfonsäuren mit 10 bis 20 C-Atomen, polymeren Polycarbonsäuren, die durch Polymerisation ethylenisch ungesättigter Mono- und/oder Dicarbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Maleinsäure zugänglich sind, und deren Mischungen.
8. Verwendung des nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 hergestellten Vorprodukts nach Abmischung mit mindestens einer weiteren teilchenförmigen Komponente als Wasch- oder Reinigungsmittel.
9. Verwendung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens eine weitere Komponente mindestens einen Wirkstoff enthält, dessen Wasch- beziehungsweise Reinigungswirkung bei niedrigerem pH-Wert, als sich bei Auflösung der in dem nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 hergestellten Teilchen enthaltenen Alkalikomponente ergibt, höher ist als bei dem pH-Wert bei Auflösung des genannten Teilchens.

### Zusammenfassung

Ein Verfahren zur Herstellung teilchenförmiger Wasch- oder Reinigungsmittel oder zu deren Herstellung geeigneter Vorprodukte durch Aufbringen einer fließfähigen sauren Komponente auf ein zumindest anteilig aus einem alkalischen Wasch- oder Reinigungsmittelinhaltstoff bestehendes Teilchen wird vorgeschlagen, wobei für den Anteil an aufgebrachteter saurer Komponente in Abhängigkeit vom Radius die Formel  $m_s/(m_s+m_p) = c \cdot 1/r$  gilt, in der  $m_s$  die Masse der sauren Komponente,  $m_p$  die Masse des Teilchens,  $r$  der Radius des Teilchens und  $c$  ein Faktor von 0,5 Längeneinheiten bis 20 Längeneinheiten ist.